Untersuchung über Kobalttetrammine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 10. Februar 1898

von

Sigmund Reinsch.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Untersuchung über Kobalttetrammine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 10. Februar 1898

von

Sigmund Reinsch.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553806_0029

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München angefertigt. Herr Professor K. A. Hofmann hat mich dazu veranlasst, dieses Gebiet in Angriff zu nehmen und mich durch Rat und That aufs beste unterstützt.

Nicht minder wertvoll war mir das hilfreiche Entgegenkommen des Herrn Geheimrats von Baeyer zum Abschluss meines Studiums. Herr Professor Muthmann hat mir wiederholt seine Unterstützung angedeihen lassen.

Ich spreche hiefür diesen Herren besten Dank aus.

Einleitung.

Das Studium der Metallsalzammoniakverbindungen hat in neuerer Zeit grösseres und allgemeineres Interesse erregt als je zuvor. Die Ursache hiefür liegt darin, dass die hieher gehörigen Verbindungen aus der Valenzlehre nicht mehr erklärt werden können, wenn man nicht, wie es Blomstrand[1]) und Jörgensen[2]) gethan haben, eine kettenartige Bindung der beteiligten Ammoniakmoleküle annimmt.

Alfred Werner[3]) hat nun auf Grund des noch immer mangelhaften experimentellen Materials eine Theorie entwickelt, die nicht nur für die Metallammoniaksalze, sondern auch für alle andern Fälle, in denen die Valenzlehre nicht mehr genügt, Bedeutung hat.

Die Grundidee Werners ist mit kurzen Worten die folgende: Die Bildung von Metallsalzammoniakverbindungen kommt zu stande durch das Bestreben des Metallatoms, den umgebenden Raum in gesetzmässiger Weise zu erfüllen. Dazu können gesättigte Moleküle: Wasser, Ammoniak, Alkohol, Benzol, Aether, Chlorwasserstoff etc. oder einzelne Atome und schliesslich auch Säurereste verwendet werden.

Die Anzahl der ungesättigten Reste oder der Halogenatome wird genau vorgeschrieben von der Valenztheorie, also von der Wertigkeit des betreffenden Metalls und der mit ihm verbundenen Atome oder Gruppen.

Die Gesamtzahl der mit dem Metallatom verbundenen Atome, Moleküle oder Gruppen kann nach Werners Theorie vier oder sechs betragen. Diese Zahl ist die Koordinationszahl. Alle durch sie zu-

1) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

2) J. f. pr. Ch. [2], Band 41, 42 und 45. Ztschr. f. anorg. Ch., Band 4, 5, 7, 11, 13.

3) Ztschr. f. anorg. Ch. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen, Band 3, 8, 9, 13, 15.

sammengefassten Stoffe liegen in einer Sphäre um das Zentralatom und sind nicht fähig, in den frei beweglichen Zustand der Jonisation überzugehen. Sie sind demgemäss nicht durch die gebräuchlichen analytischen Reaktionen nachweisbar, wenn diese den Jonenzustand voraussetzen.

Was sonst noch zum Molekül gehört, das steht nach Werner in einer zweiten Sphäre und ist fähig, in wässeriger Lösung mehr oder minder vollständig abzudissociieren.

Diese Grundvorstellung der Werner'schen Theorie, nicht deren weitere Ausführung zu einer Stereochemie, wollte ich durch die vorliegende Experimentalarbeit über Kobalttetrammine prüfen.

Die folgende Uebersicht der neu hergestellten Verbindungen und eine kurze Zusammenfassung der sich ergebenden Schlüsse mögen die Uebersicht erleichtern.

Aus einer ammoniakalischen, an der Luft oxydierten Kobaltacetatlösung fällt Schwefeldioxyd einen braungelben, schon von Berglund[1]) hergestellten Körper, der nicht, wie früher angenommen, ein Ammonkobaltosalz der kobaltischwefligen Säure, sondern ein Kobaltisulfit, verbunden mit zwei Ammoniak- und fünf Wassermolekülen, ist, also $Co_2(SO_3)_3 . 2NH_3 + 5H_2O$.

Daraus erhielten wir durch die beistehenden Reagentien folgende, fast ausnahmlos schön krystallisierenden Verbindungen:

1. $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3 | NH_4$
2. $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3 | NH_4 + 2H_2O$
3. $\left(Co(NH_3)_5OH_2\right)_2(SO_3)_3 + 1H_2O$
4. $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$

} aus dem Niederschlag mit Ammoniakwasser; 2, 3 und 4 auch aus Karbonatotetramminchlorid mit ammoniakalischer Ammonsulfitlösung.

5. $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3 | Na + 1H_2O$
6. $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$

} durch Einwirkung einer mit Ammoniak übersättigten Natriumbisulfitlösung aus 1, 3 und 4; 6 auch aus Karbonatotetramminchlorid mit ammoniakalischer Natriumbisulfitlösung.

7. $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 | CNS + 1H_2O$ } mit wässerigem Rhodanammon aus 1, 2, 3 und 4.

---

1) B. d. D. Ch. Ges. 1874, 469.

8. $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 \mid OH + 2H_2O$ } aus 7 mit feuchtem Silberoxyd.
9. $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 \mid CN + 1H_2O$ } aus 3, 4 und 7, also mittelbar auch aus 1 und 2.
10. $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)CN \mid Cl_2$ } aus 9 durch rauchende Salzsäure.
11. $Co(NH_3)_4SO_3NO_2$ } aus 3 und 4 durch Natriumnitrit und etwas Essigsäure.

Anhang:

12. $\left(Co(CN)_5NO\right)K_3$ } aus Kobaltocyankalium mit Natriumnitrit und Essigsäure.

Durch den Strich ⁞ sind die rechtsstehenden Gruppen oder Atome als die jonisierbaren, also durch die üblichen Reaktionen sofort nachweisbaren, abgetrennt von dem als Ganzes wirkenden Komplex.

Die Rolle der Wassermoleküle wurde nach der Festigkeit beurteilt, mit der sie im Moleküle sitzen. Das leicht (schon unter 80°) entweichende Wasser, dessen Verlust keine chemische Veränderungen nach sich zog, kann man als Krystallwasser im engeren Sinn des Wortes, das heisst als einen Bestandteil der Krystallmoleküle, auffassen.

Viele dieser Verbindungen enthalten aber Wasser sehr festgebunden, so dass dessen Entfernung unter Zersetzung der Substanz oder unter auffallender Farbenänderung erfolgt. So schlägt bei Substanz 7 die Farbe aus goldgelb in rot um, wenn man auch das zweite Wassermolekül entzieht. Dieses Wassermolekül betrachtet man als Konstitutionswasser und ich habe es daher zu dem basischen Kobaltammoniakkomplex gezogen.

Der Hauptsatz der Werner'schen Theorie sagt aus, dass ein Kobaltiatom nur sechs Atome, Reste oder Moleküle so um sich gruppiert, dass sie alle in erster Sphäre um das Zentralatom liegen, und dass alle sonst noch hinzutretenden Atome oder Gruppen in eine zweite Sphäre rücken müssen.

Nun ist schon von Jörgensen angenommen und weiterhin von Werner ausgeführt worden, dass zu Jonenreaktionen die Atome oder Reste befähigt sind, welche nicht direkt am Metall sitzen, sondern durch Ammoniak oder Wasser davon getrennt sind.

Die Verbindungen 7, 8, 9, 10 enthalten sämtlich einen Komplex aus einem Kobaltatom, vier Ammoniakmolekülen und einem Molekül Wasser, also ausser dem Metall nur fünf Moleküle. Um die Koordinationszahl zu erfüllen, muss einer der Säurereste in die erste Sphäre

treten, also nicht jonisierbar und deshalb zu den rasch in Wasserlösung erfolgenden analytischen Reaktionen unfähig sein. Was sonst noch an Halogen oder Säureresten vorhanden ist, muss dagegen in der zweiten Sphäre liegen und analytisch schnell nachweisbar sein:

Substanz 10, das Cyanoaquotetramminkobaltichlorid, lässt aus frisch bereiteter, neutraler wässeriger Lösung durch Silbernitrat sofort beide Chloratome ausfällen, ohne dass nur eine Spur Cyan reagiert. Dieses ist also nicht beweglich, gehört zum Komplex und ergänzt die Zahl der Ammoniak- und Wassermoleküle auf sechs. Die zwei Chloratome haben der Theorie zufolge keinen Platz mehr in erster Sphäre, müssen also ausserhalb stehen und, zum Uebergang in den Jonenzustand fähig, durch Silbernitratlösung sofort gefällt werden.

Der Umstand, dass hier das Cyan durch Silbernitrat nicht fällbar ist, könnte vielleicht angesichts der Beständigkeit von Kobalticyankalium so selbstverständlich scheinen, dass hieraus kein Für und Wider zu folgern wäre.

Aber Substanz 9, Sulfitaquotetramminkobalticyanid, aus der durch rauchende Salzsäure die Cyanchlorverbindung entsteht, lässt aus neutraler wässeriger Lösung durch Silbernitrat das Cyan sofort und vollständig abscheiden. Dagegen ist hier die Sulfitgruppe gegen Nitritprussidnatrium und gegen Thalliumnitrat maskiert. Diese Gruppe muss demgemäss nach Werner mit den vier Ammoniakmolekülen und dem Wassermolekül in der ersten Sphäre liegen, das Cyan dagegen ausserhalb stehen und die beobachtete Fällbarkeit mit Silbernitrat zeigen.

Die Verbindung 7 enthält ein Wasser locker gebunden; das zweite entweicht viel schwieriger, und dann schlägt die Färbung aus goldgelb in tiefrot um. Daher muss diesem Wassermolekül eine besondere Rolle zukommen; man wird es konform mit allen existierenden Theorien als zum Komplex gehörig ansehen. Dieser enthält ausserdem nur noch vier Moleküle Ammoniak, braucht also noch eine Gruppe, um die Koordinationszahl sechs zu erfüllen, und dies geschieht durch den Schwefligsäurerest, der maskiert erscheint. Die überzählige Rhodangruppe muss dann ausserhalb stehen, also durch Silbernitrat sofort gefällt werden; dies wurde durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Die Sulfitgruppe lässt sich auch in den meisten übrigen genannten Verbindungen durch ihre Reaktionen mit Thalliumnitrat und Nitritprussidnatrium nicht erkennen und scheint somit in erster Linie

die Tendenz zu haben, in den Komplex, also in direkte Bindung mit dem Kobaltiatom, einzutreten.

Die Substanz 11 hat nur vier Ammoniakmoleküle und kein Wasser; die Koordinationstheorie verlangt dann, dass noch zwei Gruppen in die erste Sphäre treten, in unserm Falle also sowohl der Sulfit- wie auch der Nitritrest. Dem entspricht das Verhalten der Nitritgruppe, die durch Essigsäure nicht zersetzt wird und auch mit Jodkalium und stark verdünnter Schwefelsäure sich nicht sogleich erkennen lässt.

Höchst merkwürdig ist beim Uebergang der Substanz 9 in Substanz 10, dass zur Erfüllung der Koordinationszahl die zweiwertige Sulfitgruppe quantitativ ebenso tauglich ist, wie die einwertige Cyangruppe.

Doch sagt der Hauptsatz der Werner'schen Theorie, dass zur Erfüllung der Koordinationszahl gesättigte Moleküle ebenso verwendbar sind, wie ungesättigte Atome oder Reste, so lange die Wertigkeit des zentralen Metallatoms dies gestattet.

Dass diese auch hier zur Geltung kommt, zeigt die Thatsache, dass der Ersatz der zweiwertigen Sulfitgruppe in der ersten Sphäre durch das einwertige Cyan eine Valenz in die zweite Sphäre rückt, so dass nach wie vor drei Säureäquivalente gebunden werden. Bei Substanz 9 ist eine zweiwertige Sulfitgruppe in der ersten Sphäre, ein einwertiges Cyan in der zweiten; bei Substanz 10 ist das Cyan in der ersten, zwei Chloratome in der zweiten Sphäre:

$$\begin{pmatrix} SO_3 \\ Co\,(NH_3)_4 \\ OH_2 \end{pmatrix} CN + 1\,H_2O \text{ und } \begin{pmatrix} CN \\ Co\,(NH_3)_4 \\ OH_2 \end{pmatrix} Cl_2.$$

Literatur.

Mitteilungen über Kobaltammine, die den Schwefligsäurerest enthalten, finden sich, im Verhältnis zu der sonst äusserst umfangreichen Literatur auf diesem Gebiet, nur wenige.

K. Künzel beschreibt zuerst, 1857, eine Reihe solcher Verbindungen, die er aus Pentamminkobaltchlorid mit schwefliger Säure erhielt. Schon vorher hatten, wie er erwähnt, Gibbs und Genth die Bildung gelbbrauner Niederschläge bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Roseokobaltsulfat beobachtet. J. f. pr. Ch. 72, 209—233. Ch. Centr. 1858, 193—196.

A. Geuther erhielt 1863 einige Verbindungen beim Erwärmen von Kobaltoxydhydrat mit Ammonsulfitlösung. J. B. 1863, 267. J. f. pr. Ch. 92, 32.

Vortmann und Magdeburg stellten 1889 aus verschiedenen Kobaltamminen mit schwefliger Säure eine grössere Anzahl schwefligsaurer Ammine dar, die schon zum Teil mit Künzels Salzen identisch sind. B. d. D. Ch. Ges. 22, 2, 2630—2637.

Die Ausgangssubstanz meiner Untersuchung, die Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ erhielt Hofmann, als er Triamminkobaltsulfidthiokarbonat, $[Co(NH_3)_3]_2S_7C_2$, längere Zeit der Einwirkung von Ammoniakwasser bei Luftzutritt aussetzte, um zu sehen, ob die Verbindung zu einer weiteren Ammoniakaufnahme befähigt sei. Dies war nicht der Fall; es entstanden zwei Zersetzungsprodukte, deren eines die Zusammensetzung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ zeigte.

An gleicher Stelle wies Hofmann nach, dass aus dem Berglund'schen „kobaltischwefligsauren Kobaltammon“ (B. d. D. Ch. Ges. 1874, 469) mit Ammoniakwasser derselbe Körper entsteht. Ztschr. f. anorg. Ch. XIV, 267.

Beschreibung der angewandten analytischen Methoden.

Ammoniakbestimmung: a) Titrimetrisch, durch Ueberdestillieren des Ammoniaks mit Natronlauge in eine Volhardt'sche Vorlage mit $^2/_{10}$ Normalschwefelsäure; b) volumetrisch, siehe Stickstoff.

Kaliumbestimmung: Nach der Trennung vom Kobalt durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Wägen als Kaliumsulfat.

Kobaltbestimmung: Durch Abdampfen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure, Glühen und Wägen als Kobaltoxydoxydul; Trennung von Alkali und Kupfer, siehe bei diesen.

Kohlenstoffbestimmung, zugleich mit Wasserstoff, durch Verbrennung der Substanz im Schiffchen mit getrocknetem Bleichromat im Luftstrom; Füllung des Rohrs mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale.

Kupferbestimmung, nach der Trennung vom Kobalt durch Schwefelwasserstoff in verdünnt-salzsaurer Lösung, durch Lösen des Sulfids zu Nitrat, Abdampfen, Glühen und Wägen als Kupferoxyd.

Natriumbestimmung, siehe Kalium.

Schwefelbestimmung: durch 4—6stündiges Erhitzen der Substanz mit reiner rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 180 —200 °, Abdampfen und Fällen mit Baryumchlorid in salzsaurer Lösung.

Stickstoffbestimmung: volumetrisch durch Verbrennung der Substanz im Schiffchen mit Bleichromat im Kohlensäurestrom (aus Bikarbonat); Füllung des Rohrs mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale; der Stickstoff wurde im Azotometer aufgefangen.

Wasserstoff-, siehe Kohlenstoffbestimmung.

Wasserbestimmung: durch Erhitzen der Substanz im Trockenkasten, meist zwischen 80 und 85 °.

Die Chlor-, Cyan- und Rhodanbestimmungen sind bei den betreffenden Verbindungen beschrieben.

Experimenteller Teil.

Vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf diejenigen schwefligsauren Kobaltammine, die

1. aus den Berglund'schen „Kobaltammonsalzen der kobaltischwefligen Säure“[1]) nach unsern Resultaten von der Zusammensetzung $Co_2(SO_3)_3 . 2NH_3 . 5H_2O$, durch Einwirkung von Ammoniakwasser,
2. aus Jörgensens Karbonatotetramminchlorid[2]), $\left(CO_3 . Co(NH_3)_4\right)Cl$, durch Einwirkung der Mischungen von Natrium- sowie Ammoniumsulfit mit Ammoniakwasser

entstehen.

I.

Zur Darstellung der kobaltischwefligsauren Salze oxydiert man eine ammoniakalische Lösung von Kobaltacetat, indem man sie etwa 48 Stunden in offener Schale an der Luft stehen lässt, bis violettrote Färbung der Lösung eingetreten ist. Der gleiche Oxydationsgrad kann auch erreicht werden, wenn man durch die ammoniakalische Lösung etwa drei Stunden lang einen Luftstrom leitet. In diese Lösung wird Schwefeldioxyd, das durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in gewöhnliche Bisulfitlösung dargestellt wurde, eingeleitet, so lange noch eine Absorption bemerkbar ist. Schon vor der vollständigen Sättigung beginnt dann eine braungelbe, zum grossen Teil amorphe Masse auszufallen, die sich durch mehrstündiges Digerieren mit wässeriger schwefliger Säure annähernd reinigen lässt und dann eine rotgelbe Farbe zeigt.

1) B. d. D. Ch. Ges. 1874, 469.

2) Ztschr. f. anorg. Ch. II, 283. Dammer III, 424.

Nach wiederholtem Digerieren mit schwefliger Säure und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure hat sie die Zusammensetzung $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 5H_2O$.

Berechnet:			Gefunden:
Co	24,48 %		24,54 %
N	5,80		5,23
S	19,91		19,43
H_2O	14,92	wenn 4 Wassermol. entweichen.	14,40 Verlust bei 80°.

Nach mehrtägigem Verweilen im evakuierten Exsiccator war die Zusammensetzung $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 3H_2O$.

Berechnet:			Gefunden:
Co	26,43 %		26,73 %
H_2O	8,07	wenn 2 Wassermol. entweichen.	7,98 Verlust bei 80°.

Die Verbindung ist in Wasser kaum löslich. In feuchtem Zustand oxydiert sie sich leicht. Sodalösung greift sie nicht an. Mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen rauchender Salzsäure entsteht keine blaue Lösung, wie es beim Vorliegen zweiwertigen Kobalts der Fall sein müsste. Die Verbindung ist also ein Kobaltisulfit mit zwei Ammoniak- und fünf Wassermolekülen, wovon ein Wassermolekül fester gebunden ist.

Aus diesem Körper wurden mit Ammoniakwasser folgende vier Verbindungen erhalten:

$$Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4,\ \left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 2H_2O,$$

$$\left(Co(NH_3)_5OH_2\right)_2(SO_3)_3 + 1H_2O,\ \left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O.$$

1. Die Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ und ihre Derivate.

Beim Kochen mit 7proz. Ammoniakwasser geht die Substanz $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 5H_2O$ zum grossen Teil in Lösung. Wenn diese, etwa nach einer Stunde, eine rotbraune Farbe angenommen hat, filtriert man von dem gelben Rückstand. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten braune Krystalle ab von der Form langgestreckter, an beiden Enden zugespitzter Platten. Ihre Auslöschungsschiefe nach der Längsrichtung beträgt 22°. Die Zusammensetzung ist $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$.

Die Analyse der bei gewöhnlichem Druck über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab:

Berechnet:		Gefunden:	
Co	19,49 %	19,65 %	19,60 %
NH_3	27,96	28,04	
S	21,05	20,95	

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich; beim Kochen tritt Zersetzung ein unter bräunlichgelber Trübung. Rauchende Salzsäure gibt eine grüne Lösung, beim Kochen blaue Lösung und blaue Ausscheidung. Nach längerem Stehen der Lösung in konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur fällt ein rosafarbenes Krystallpulver, während die Lösung blau erscheint: es ist Tetramminroseochlorid entstanden, neben dessen roten Krystallen sich grüne von Praseochlorid befinden. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine prächtig rote Lösung mit Stich ins Blaue.

Die Färbungen mit Salzsäure und Schwefelsäure sind charakteristisch für diese und die folgenden Verbindungen, die sich sämtlich als Tetrammine erweisen. Ohne Zweifel ist auch diese Verbindung ein Tetrammin. Demnach gehören vier Ammoniakmoleküle zum basischen Komplex, der mit einem Molekül schwefliger Säure und einem zweiten, halbseitig durch Ammoniak gesättigten Molekül dieser Säure seine drei vom Kobaltatom ausgehenden Valenzen befriedigt.

Nach der Auffassung von Jörgensen kommt der Verbindung die Konstitutionsformel:

$$Co\begin{matrix}SO_3\\ NH_3—NH_3—NH_3—NH_3—SO_3—NH_4,\end{matrix}$$

nach der Auffassung von Werner die Formel:

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (SO_3)_2\end{matrix}\right)NH_4$$

zu. Die Reaktionen der Verbindung sprechen dafür, dass einerseits die Schwefligsäurereste direkt am Kobaltatom gebunden sind, da auf Zusatz von Baryumchlorid und Salpetersäure kein Baryumsulfat fällt, und dass andererseits die Ammoniumgruppe indirekt gebunden und jonisierbar ist, da sie, wie unten gezeigt werden soll, durch Natrium ersetzt werden kann.

Der bei der Darstellung dieser Verbindung bleibende Rückstand zeigt sich bei wiederholtem Auskochen in Ammoniakwasser immer weniger löslich. Er bildet dann eine zähe, gelbe, amorphe Masse, die nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure annähernd die Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_5(SO_3)_3 + 7\,H_2O$ zeigte.

Berechnet:		Gefunden:
Co	20,74 %	20,20 %
S	16,80	16,04
NH_3	16,60	16,00

Vom Wassergehalt abgesehen hat sie die gleiche Zusammensetzung wie das von Vortmann[1]) erwähnte „Kobaltsalz der kobaltdekamminschwefligen Säure $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_6Co_2 . 8H_2O$“, das dieser für identisch mit Künzels[2]) „Pentamminbikobaltoxyd“ $2Co_2O_3 . 10NH_3 . 6SO_2 + 9H_2O$ erklärt.

Mit wässeriger schwefliger Säure digeriert und dann mit Ammoniakwasser gekocht, löst sich der Körper. Aus der Lösung fällt beim Erkalten eine neue Ausbeute der Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$.

Während sich nun in dieser Verbindung der Komplex $Co(NH_3)_4SO_3$— sehr widerstandsfähig zeigt und deshalb bei allen im Folgenden beschriebenen Derivaten unverändert zum Vorschein kommt, ist die Gruppe $-SO_3NH_4$ leicht zur Reaktion zu bringen, indem sie sich entweder vollständig durch die Rhodan-, Hydroxyl- und indirekt durch die Cyangruppe ersetzen lässt oder teilweise, das Ammonium gegen Natrium, ausgetauscht werden kann.

Uebergiesst man die Substanz mit einer wässerigen Rhodanammonlösung und erwärmt mehrere Stunden bei etwa 40°, so entsteht eine rotbraune Lösung; aus dieser werden auf Zusatz von Sprit sehr dünne Krystallblätter von prächtig bräunlichgelbem Bronzeglanz gefällt. Sie sind isotrop tetragonal und zeigen im konvergenten polarisierten Licht ein schönes Ringsystem.

Ueber Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet haben sie die Zusammensetzung $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3CNS + 1H_2O$.

Berechnet:			Gefunden:	
Co	19,60 %		19,47 %	
S	21,36		21,21	
*S	10,68		10,66	
N	23,25		23,10	
H	5,31		5,01	
C	3,98		3,99	
H_2O	11,96	wenn 2 Mol. H_2O entweichen.	9,89	Verlust bei 80°.

*S ist der Rhodanschwefel; er wurde aus dem durch Fällen mit

1) B. d. D. Ch. Ges. 1889, 2634.
2) J. f. pr. Ch. 72, 209.

Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung erhaltenen Rhodansilber, beziehungsweise aus dessen Silbermetall, berechnet.

Trocknet man die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 80° unter gewöhnlichem Druck, so werden 9,89 Gewichtsprozente als Wasser abgegeben; die mit der Abgabe des zweiten Wassermoleküls verbundene charakteristische Rotfärbung verschwindet sofort wieder, wenn die Substanz feuchter Luft ausgesetzt wird, auch schon über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck. So lange noch ein Molekül Wasser in der Verbindung vorhanden ist, erscheint sie glänzend bräunlichgelb.

Mit Wasser gibt die Verbindung eine bräunliche Lösung, beim Kochen unter Zersetzung bräunliche Trübung. Mit rauchender Salzsäure entsteht eine schön gelbstichig rote Lösung, die nach einem Tage blau wird und ein grünes Krystallpulver abscheidet; letzteres erweist sich als Praseochlorid, indem es sich in Wasser schwer mit grüner Farbe löst, die beim Erhitzen in Violett umschlägt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine bräunlichrote Lösung, die nach wenigen Sekunden bei gewöhnlicher Temperatur schön violett wird.

Die Reaktionen mit rauchender Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure zeigen die Zugehörigkeit der Verbindung zur Tetramminreihe. Da ein Wasser fester gebunden ist, gehört dies zum Kobaltammoniakkomplex und die Verbindung deshalb zu den „Purpureotetramminen", den Aquotetramminen nach Werners neuerer Nomenklatur[1]); in diesen wird nach Jörgensen wie nach Werner ein Molekül Ammoniak der Pentammine durch ein Molekül Wasser ersetzt:

$$Co\begin{matrix}\overline{-OH_2-SO_3}\\-(NH_3)_4-CNS\end{matrix} + 1\,H_2O = \left(Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}SO_3\right)CNS + 1\,H_2O$$

Die Rhodangruppe befindet sich bei Werners Auffassung hier in zweiter Sphäre und wird, wie die Theorie fordert, mit Silbernitrat schon in der Kälte aus der wässerigen Lösung vollständig gefällt.

Lässt man diese Verbindung mit einer genügenden Menge Silberoxyd (ein Molekül Ag_2O auf zwei Moleküle Substanz) und Wasser etwa zwölf Stunden in einem verstopften Kolben stehen und filtriert dann von dem grauen Niederschlag, so fällt aus dem Filtrat auf Zusatz von Sprit, erst flockig, dann krystallinisch, ein rötlich gefärbter Körper.

1) Ztschr. f. anorg. Ch. XIV, 23.

Mit Weingeist und Aether gewaschen und zwölf Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigte er die Zusammensetzung: $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3|OH + 2H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:
Co	21,22 %	21,56 %
N	20,14	20,53
S	11,51	13,11
H_2O	19,42	15,30 Verlust bei 80°.

Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich mit gelblicher Farbe; beim Erhitzen tritt Trübung ein. Verdünnte Salzsäure gibt eine klare rötliche Lösung ohne Chlorsilberfällung. Rauchende Salzsäure löst mit gelbroter Farbe; die Lösung ist nach 48 Stunden vollständig blau, während sich grüne Krystalle abgeschieden haben; letztere lösen sich in Wasser schwer mit grüner, beim Erhitzen violett werdender Farbe und sind deshalb Praseochlorid. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rosafarbene Lösung.

Letztere Reaktionen beweisen, abgesehen von dem Resultat der Analyse, dass eine Tetramminverbindung vorliegt, offenbar die Base, deren Rhodan- und Sulfitammonsalz vorher beschrieben wurden.

Eine dem Rhodanderivat analoge Cyanverbindung konnte aus der Substanz $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ auf direktem Wege nicht erhalten werden. Dagegen fiel die gesuchte Verbindung aus der Lösung der Rhodanverbindung auf Zusatz von Cyankalilösung in rotgelben Prismen aus, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum die Zusammensetzung $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3|CN + 1H_2O$ zeigten.

Berechnet:		Gefunden:
Co	21,93 %	22,09 %
N	26,00	26,04
C	4,45	4,07
H	5,94	5,50

Leichter gelang es, die Verbindung auf anderem, zugleich mit deren weiteren Eigenschaften unten beschriebenen Weg zu erhalten.

Wenn die Auffassung der Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ als das Ammoniumsalz eines Tetrammins richtig war, musste sich die Ammoniumgruppe durch Alkalimetall ersetzen lassen. Die direkte Ersetzung derselben mittelst Kali- oder Natronlauge ist jedoch nicht gelungen; die Alkalien wirken nur sehr langsam ein; aus den Umsetzungsprodukten konnte ein einheitlicher Körper nicht isoliert werden.

Digeriert man dagegen die Verbindung mit einer Mischung von Natriumbisulfitlösung und überschüssigem Ammoniakwasser, so erhält man ein prächtig krystallisierendes Natriumsalz von der Zusammensetzung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$, das unten näher beschrieben wird.

Mit den Salzen der Schwermetalle gibt die Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ verschieden gefärbte, in der Regel amorphe Niederschläge. Versetzt man die frisch bereitete, stark ammoniakalische Lösung mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, so fallen kleine grüne Krystalle aus.

Im Vakuum über Schwefelsäure auf Gewichtskonstanz getrocknet hatten sie die Zusammensetzung $Co_2Cu(NH_3)_5(SO_3)_3 + 1H_2O$ (annähernd).

	Berechnet:	Gefunden:
Co	22,51 %	21,85 %
Cu	12,02	10,86
S	18,31	18,50
N	13,35	13,34

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich. Mit rauchender Salzsäure gibt sie eine grüne Lösung; nach 12stündigem Stehen mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur sind neben der grünen Lösung grüne Krystalle entstanden, die sich in Wasser schwer mit grüner, beim Erhitzen violett werdender Farbe lösen, folglich aus Praseochlorid bestehen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eine amethystfarbene Lösung.

Die Bildung von Praseochlorid mit rauchender Salzsäure und die Färbung mit Schwefelsäure lassen darauf schliessen, dass noch ein Teil des Kobalts als Tetramminverbindung vorliegt. Doch konnte eine Konstitutionsformel nicht aufgestellt werden.

Eine weitere Untersuchung des Körpers, der nicht ganz rein zu sein scheint, unterblieb.

2. Die Verbindungen $(Co(NH_3)_5OH_2)_2(SO_3)_3 + 1H_2O$, $(Co_2(NH_3)_9OH_2)(SO_3)_3 + 2H_2O$ und ihre Derivate.

Vortmann und Magdeburg[1]) erhielten aus der Auflösung gleicher Gewichtsteile Roseokobaltchlorid und saurem Ammonsulfit in verdünntem Ammoniakwasser eine Substanz von der Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_3 + 3H_2O$, „Kobaltdekamminsulfit“, die nach den

1) B. d. D. Ch. Ges. 1889. 2636. Dammer III. 418.

analytischen Resultaten und nach den allerdings dürftigen Angaben über das Verhalten mit unserem Aquopentamminkobaltisulfit übereinstimmt.

Diese Substanz bildete sich sehr oft neben dem Tetramminkobaltiammonsulfit in lebhaft glänzenden braungelben Blättchen. Diese lösen sich in heissem verdünntem Ammoniakwasser viel leichter als das Tetrammin und krystallisieren aus dem Filtrate entweder direkt oder auf Spritzusatz aus.

Aus dem Tetrammin $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ entsteht das Aquopentammin auch durch mehrwöchentliches Digerieren mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonsulfit bei gewöhnlicher Temperatur. In der Hitze wird das Tetrammin von dieser Flüssigkeit viel schneller angegriffen, aber man erhält dann, der Hauptsache nach, die komplizierte Verbindung $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$.

Ferner entsteht das Aquopentammin aus Karbonatotetramminchlorid durch mehrtägiges Digerieren mit ammoniakalischem Ammonsulfit neben dem schwerlöslichen Aquotetramminkobaltiammonsulfit $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 2H_2O$.

Das Aquopentamminkobaltisulfit bildet schön bronzeglänzende, bräunlichgelbe, anscheinend monosymmetrische Platten von sechsseitigem Umriss.

Zur Analyse wurde drei Stunden über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet. Sie ergab für $\left(Co(NH_3)_5OH_2\right)_2(SO_3)_3 + 1H_2O$:

Berechnet:			Gefunden:	
Co	20,27 %		20,18 %	
N	24,05		24,20	
S	16,49		16,68	
H_2O	3,09	wenn 1 Mol. Wasser weggeht.	3,55	Gewichtsverl. bei 80°.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich; viel leichter löst sie sich beim Erhitzen zu einer rötlichbraunen Flüssigkeit, aus der beim Kochen bräunliche Abscheidung erfolgt. Rauchende Salzsäure liefert eine bräunlichgelbe Lösung; nach zwölf Stunden ist sie schwach violett, während sich ein rötliches Krystallpulver abgeschieden hat; dieses ist wahrscheinlich Tetramminroseochlorid, das sich unter Verlust von einem Molekül Ammoniak gebildet hat. Konzentrierte Schwefelsäure löst rubinrot. Gegen Sodalösung ist die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig. 10 proz. Natronlauge greift erst nach mehreren Stunden ein

wenig an unter Bildung brauner Zersetzungsprodukte. Thalliumnitrat wirkt nicht ein. Silbernitratlösung liefert nach zwölf Stunden teilweise amorphe Zersetzungsprodukte.

Sehr ähnlich in ihrem Verhalten und in ihrer Zusammensetzung ist die Verbindung

$$\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O.$$

Da sie am leichtesten zu erhalten ist und dieselben Derivate liefert wie die vorhergehende Verbindung, so wird man sich zur Darstellung solcher Derivate dieser Verbindung bedienen.

Bei der Darstellung der Verbindung $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$ mittelst des aus oxydierter ammoniakalischer Kobaltsalzlösung und Schwefeldioxyd entstehenden Produktes ist das Einleiten des Schwefeldioxyds schon vor der Sättigung zu unterbrechen. Aus der noch alkalisch reagierenden Lösung fällt dann ein braungelber Körper aus, der sich beim Kochen mit Ammoniakwasser zum grossen Teile löst. Aus der dunkelbraunen Lösung fallen beim Erkalten gelbbraune, hellbronzeglänzende, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystallblättchen. Sie haben annähernd sechsseitigen Umriss, sind aber doppelbrechend, und zeigen nach der Längsrichtung gerade Auslöschung.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren mit Ammoniakwasser und sechsstündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure hatten sie die Zusammensetzung $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:		
Co	20,88 %	21,03 %		
S	16,99	17,09	16,94 %	16,72 %
N	22,30	22,15	21,88	
H_2O	9,55	8,88 Verlust bei 80°.		

Die Verbindung ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit weingelber Farbe löslich; beim Kochen entsteht unter Zersetzung eine gelblichweisse Trübung. Kalte rauchende Salzsäure gibt sofort eine schöne bräunlichgelbe Lösung, die nach 48stündigem Stehen in einem verstopften Gefäss ganz schwach violett gefärbt ist, während sich am Boden rosafarbene Krystalle befinden, die sich in Wasser rosafarben lösen. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine rubinfarbene Lösung, die auch noch nach 48 Stunden diese Farbe zeigt.

Beide Reaktionen lassen vermuten, dass eine Tetramminverbindung, ähnlich den vorher beschriebenen, vorliegt.

Andere Bildungsweisen dieser Substanz, aus der Verbindung $Co(NH_3)_4 . SO_3SO_3NH_4$ neben Aquopentamminkobaltisulfit, sowie aus der Verbindung $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 \vdots OH + 2H_2O$ sind bei der Beschreibung der letzten beiden Verbindungen erwähnt.

In der Bildung von Derivaten zeigt die Verbindung

$$\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$$

eine weitgehende Analogie mit dem Tetramminkobaltiammonsulfit, indem sie die gleichen Rhodan-, Cyan-, Hydroxyl- und Natriumsulfitderivate liefert.

Beim Uebergiessen mit wässeriger konzentrierter Rhodanammonlösung gab sie nach viertägigem Stehen eine braune Lösung und bräunlichgelbe, bronzeglänzende sehr dünne Krystallblätter. Sie haben die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der schon beschriebenen Verbindung $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3CNS + 1H_2O$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:	
Co	19,60 %	19,58 %	
*S	10,68	10,94	
N	23,25	23,19	
C	3,98	4,45	
H	5,31	5,34	
H_2O	11,96	9,39	Gewichtsverlust bei 80°, unter Auftreten der charakteristischen Rotfärbung.

*S ist der Rhodanschwefel; er wurde wie oben aus dem mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung erhaltenem Rhodansilber berechnet.

Mit Silberoxyd und Wasser gab die Verbindung das Hydroxylderivat $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 \vdots OH + 2H_2O$. Digeriert man dasselbe mit einer Mischung von Ammoniumsulfit und Ammoniakwasser, so liefert es wieder die Ausgangsverbindung $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$.

Beim Uebergiessen dieser Verbindung mit Cyankalilösung in geringem Ueberschuss bildete sich nach längerer Einwirkung eine rötlichgelbe Lösung und rotgelbe prismatische Krystalle. Diese bilden rhombische, schwach doppelbrechende Tafeln, mit sehr starker Dispersion und nach der Längsrichtung gerader Auslöschung. Der Axenwinkel beträgt 20—25°.

Mit Cyankalilösung, dann mit Wasser, Sprit und Aether gewaschen haben sie die Zusammensetzung: $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3CN + 1H_2O$; sie sind daher identisch mit den oben aus der Verbindung

$\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3CNS + 1H_2O$ und Cyankalilösung erhaltenen Krystallen.

Die gleiche Substanz fällt auch auf Spritzusatz aus der rötlichgelben, über den Krystallen stehenden Flüssigkeit.

Die Analyse der eine halbe Stunde bei 80° getrockneten Substanz ergab für $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3CN + 1H_2O$:

	Brechnet:	Gefunden:	
Co	21,92 %	21,06 %	20,86 %
S	11,88	11,55	
N	26,00	26,23	
C	4,45	5,11	
H	5,94	5,83	
H_2O	13,39	13,60	Verlust bei 80°
*CN	9,60	7,65	

*CN wurde berechnet aus dem bei neutraler wässeriger Lösung mit Silbernitrat in einer halben Stunde ausgefallenem Cyansilber. Das Cyan reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur und fällt vollständig, wenn man von den fehlenden 1,95 Prozent, als unvermeidlichem Verlust bei neutraler Fällung, absieht.

Die Verbindung ist in Wasser mit goldgelber Farbe löslich; nach längerem Erhitzen tritt unter heller Trübung Zersetzung ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine goldgelbe Lösung. Rauchende Salzsäure gibt zunächst eine ganz schwach gelbliche Lösung; in kürzester Zeit tritt Trübung ein; lässt man mit der rauchenden Salzsäure 24 Stunden stehen, so ist die Ausscheidung vollständig, die überstehende Flüssigkeit fast farblos.

Die Verbindung ist ein Analogon der Rhodanverbindung

$$\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 \vdots CNS + 1H_2O$$

und hat gleiche Konstitution (p. 16).

Die aus dieser Verbindung mit rauchender Salzsäure entstehende Abscheidung enthält, ausser Kobalt und Ammoniak, Cyan und Chlor, aber keinen Schwefel mehr.

Sie wurde durch Lösen in heissem Wasser und nochmaliges Fällen mit rauchender Salzsäure, dann durch Waschen mit 20proz. Salzsäure, Alkohol und Aether gereinigt und bildete dann ein schön hellrötlichgelb gefärbtes Pulver, das in Wasser mit goldgelber Farbe löslich ist.

Nach dreistündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ergab die Analyse der Substanz die Zusammensetzung

$$\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)CN\,Cl_2.$$

Berechnet:			Gefunden:	
Co	24,38 %		24,29 %	
N	28,91		28,36	
Cl	29,33		29,53	
C	4,96		5,51	
H	5,78		5,92	
H_2O	7,43	wenn 1 Mol. Wasser entweicht.	1,53	Verlust bei 80 °
			7,26	Verlust bei 120°, wobei Grünfärbung auftritt.

Zur Chlorbestimmung wurde die mit verdünnter Salpetersäure versetzte Lösung der Substanz mit Silbernitrat erwärmt. Hiebei fielen, auf die bei 80 ° getrocknete Substanz berechnet, 119,4 Gewichtsprozente, die beim Glühen im Wasserstoffstrom 90,2 Prozente Silbermetall lieferten.

Da nun 90,0 Prozent Silbermetall erhalten werden müssen, wenn der Silberniederschlag nur aus Chlorsilber besteht, so ist bewiesen, dass kein Cyan, sondern nur Chlor und dieses vollständig ausfällt.

Wenn aus der Fällung mit Silbernitrat aus neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur 96 Prozent Chlorsilber, die 5,58 Prozent Chlor weniger als berechnet sind, enthalten, ausfielen, darf dieses Defizit durch den Chlorsilberverlust beim Filtrieren der neutralen Lösung erklärt werden.

Für die Verbindung ist also bemerkenswert, dass alles Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur in neutraler Lösung fällt, dass das Cyan überhaupt nicht reagiert, indem es aus der vom Chlorsilber abfiltrierten gelben Lösung auch beim Kochen mit Silbernitrat nicht fällt, und dass sich das Wasser gleichfalls wie die Cyangruppe verhält; der Gewichtsverlust um 1,53 Prozent beim Erhitzen auf 80 ° kommt bei diesen an sich bei höheren Temperaturen unbeständigen Verbindungen nicht in betracht.

Wenn aus diesem Verhalten geschlossen werden darf, einerseits, dass die Cyangruppe hier nicht in den Jonenzustand übergeht und deshalb direkt mit dem Kobaltatom verbunden ist, sowie dass das Wassermolekül die Stelle eines Ammoniakmoleküls vertritt, also zum Kobaltammoniakkomplex gehört, andrerseits, dass die beiden Chloratome in Lösung Jonen bilden und deshalb vom Kobaltatom durch

andere Gruppen getrennt sind, so gehört die Verbindung zu den Aquotetramminen und hat demnach als Cyanoaquotetramminkobaltichlorid die Konstitutien:

$$Co\begin{cases} CN \\ OH_2-Cl \\ (NH_3)_4-Cl \end{cases} \text{ nach Jörgensen, } \left(\begin{matrix} CN \\ Co\,OH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)Cl_2 \text{ nach Werner.}$$

Lässt man auf die Verbindung $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$ Natriumbisulfitlösung unter Zugabe von Ammoniakwasser bis zur stark alkalischen Reaktion einwirken, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen Umsetzung ein. Es bildet sich eine goldgelbe Lösung des schon erwähnten Natriumsalzes der Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$.

Aus der Lösung fallen auf Zusatz von Sprit prächtig goldgelbglänzende Krystallblätter. Optisch zeichnen sie sich durch starke Polarisationsfarben, durch schiefe Auslöschung und durch starken Pleochroismus zwischen fast farblos und tiefgelb aus.

Nach zwölfstündigem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure hatten sie die Zusammensetzung: $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	17,98 %	17,89 %
Na	7,01	7,02
S	19,51	19,54
N	17,08	16,53
H_2O	5,48	5,69 Verlust bei 80°.

Die Verbindung ist in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich; beim Kochen entsteht ein bräunlicher Niederschlag. Rauchende Salzsäure gibt eine bräunliche Lösung und rötliches Pulver; nach zwölf Stunden ist die Lösung grünstichig blau, während sich ein grünes Krystallpulver abgeschieden hat, das sich in Wasser schwer mit grüner, beim Erhitzen lila werdender Farbe auflöst und deshalb aus Praseochlorid besteht. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine rotbraune Lösung, die schon nach wenigen Sekunden rötlich violett wird.

Die Verbindung ist ein Tetrammin, abgesehen vom Wassergehalt dem Körper $Co(NH_3)_4SO_3SO_3NH_4$ ganz analog, und hat daher nach Werner die Konstitution:

$$\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2 \\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)Na + 1H_2O.$$

Bei Einwirkung einer Lösung von Natriumnitrit und Chlorammonium auf die Verbindung $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine gelbe Lösung und ein gelbes Krystallpulver.

Nach dem Filtrieren und vierstündigen Trocknen im Vakuum, worauf kein weiterer Gewichtsverlust zu beobachten war, ergab die Analyse der Krystalle, für $\left(Co(NH_3)_4SO_3NO_2\right)$:

Berechnet:		Gefunden:
Co	23,32 %	24,17 %
N	27,60	27,07

Die Verbindung ist in Wasser schwer mit gelblicher Farbe löslich; beim Erhitzen wird die Farbe der Lösung bräunlichgelb, hierauf entsteht ein bräunlichgelber Niederschlag. Mit rauchender Salzsäure bildet sich eine prächtig gelbstichig rote Lösung, die nach drei Stunden blau ist und grüne Krystalle abgeschieden hat; letztere sind in Wasser schwer löslich mit grünlicher, beim Erhitzen violett werdender Farbe und zeigen somit die für Praseochlorid charakteristische Reaktion. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine gelbrote Lösung, die bald rosa-, dann amethystfarben wird.

Aus letzteren Reaktionen ist ersichtlich, dass auch dieser Körper in die Reihe der bisher beschriebenen Tetrammine gehört. Da weder die Sulfitgruppe mit Nitritprussidnatrium noch die Nitritgruppe mit Jodkalium und Essigsäure reagiert, so ist anzunehmen, dass beide Gruppen in direkter Bindung mit dem Kobaltatom stehen, wie dies von der Theorie zur Ausfüllung der sechs Koordinationsstellen verlangt wird.

Demnach ist die Konstitution der Verbindung:

$$\begin{pmatrix} NO_2 \\ Co\,SO_3 \\ (NH_3)_4 \end{pmatrix}$$

3. Die Verbindung $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 1H_2O$.

Unter nicht ermittelten Umständen wurde aus der mit oxydierter ammoniakalischer Kobaltsalzlösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd dargestellten Substanz beim Erwärmen mit Ammoniakwasser neben den bisher beschriebenen Verbindungen zuweilen ein vierter Körper erhalten. Er krystallisierte beim Erkalten der rotbraunen ammoniakalischen Lösung in braunen Prismen aus.

Diese zeigten nach zwölfstündigem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure die Zusammensetzung:

$$\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 1\,H_2O.$$

Sie sind wahrscheinlich mit der aus Karbonatotetramminchlorid erhaltenen Verbindung $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 2\,H_2O$, für die ein Wassermolekül mehr gefunden wurde, identisch und werden mit dieser näher beschrieben.

Die Analyse ergab für $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 1\,H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:	
Co	17,30 %	17,32 %	17,02 %
S	18,77	19,09	
NH_3	24,92	24,88	24,58
N	20,52	19,70	

II.

Um die Zugehörigkeit der bisher beschriebenen Verbindungen zur Tetramminreihe ausser Zweifel zu stellen, wurden Versuche gemacht, dieselben aus einem andern Tetrammin, dem Karbonatotetramminkobaltchlorid, $\left(CO_3Co(NH_3)_4\right)Cl$, durch Umsetzung darzustellen.

Lässt man Karbonatotetramminchlorid mit einer Mischung von Ammonsulfitlösung und starkem Ammoniakwasser drei Tage in einem verschlossenen Gefässe stehen, so bildet sich eine braungelbe Lösung und rötlichbraune grössere Prismen.

Diese hatten nach vierstündigem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck die Zusammensetzung:

$$\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 2\,H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:	
Co	16,43 %		16,54 %	
S	17,82		17,94	
N	19,55		19,32	
H_2O	10,02	wenn 2 Mol. H_2O entweichen.	7,92	Gewichtsverl. b. 80°.

Die Verbindung ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit bräunlichgelber, beim Kochen rotbraungelb werdender Farbe löslich; bei starkem Kochen tritt Zersetzung ein. Mit rauchender Salzsäure entsteht eine grünstichig gelbe Lösung, die bald grün wird; nach

48 Stunden ist sie blau, während sich ein Gemisch von rötlichen mit wenigen grünen Krystallen abgesetzt hat. Konzentrierte Schwefelsäure löst allmählich zu einer lilafarbigen Flüssigkeit, die nach 48 Stunden lilarosa gefärbt ist.

Rauchende Salzsäure liefert also die gleichen Produkte, konzentrierte Schwefelsäure ganz ähnlich gefärbte Lösungen wie die, vom Wassergehalt abgesehen, gleich zusammengesetzte Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$. Der Körper, der wegen seiner Entstehung aus dem Karbonatotetramminchlorid ohne Zweifel selbst ein Tetramnin ist, liefert daher einen weiteren Beweis für die Tetramminnatur der wasserfreien Verbindung $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$. Ein Wassermolekül ist in ihm fester gebunden und gehört zum Kobaltammoniakkomplex. Die Verbindung hat daher als Aquotetramminkobaltiammonsulfit die Konstitution:

$$\left(Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}SO_3\right)SO_3NH_4 + 2H_2O.$$

Vielleicht dieselbe Verbindung ist das von Vortmann und Magdeburg[1]) beschriebene „kobaltoktamminschwefligsaure Ammon", $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_2(SO_3NH_4)_2 + 4H_2O$, das diese mit schwefliger Säure aus einer Mischung von Pentamminkobaltchlorid und Ammoniakwasser in gelbbraunen Nädelchen erhielten, und das sich von unserer Verbindung der Zusammensetzung nach nur durch den Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet.

Versetzt man die von den Prismen $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3SO_3NH_4 + 2H_2O$ abfiltrierte rötlichbraungelbe Lösung mit Sprit, so fallen bräunlichgelbe glänzende Krystallblättchen. Es ist die schon beschriebene Verbindung $\left(Co(NH_3)_5OH_2\right)_2(SO_3)_3 + 1H_2O$. Wasser löst sie mit gelber Farbe. Rauchende Salzsäure gibt eine bräunlichgelbe Lösung, die nach zwölf Stunden nur noch ganz schwach lilafarben ist, während sich ein rosafarbenes Krystallpulver abgeschieden hat. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rubinroter Farbe.

Karbonatotetramminchlorid, mit Natriumbisulfitlösung und Ammoniakwasser vier Tage in einem verstopften Kolben stehend, gab eine rotbraune Lösung und ein gelbes Krystallpulver, das sich von den aus den Verbindungen $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ und $\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2H_2O$ auf gleiche Weise erhaltenen Produkten durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser unterschied.

---

1) B. d. D. Ch. Ges. 1889, 2634.

Die Analyse der zwölf Stunden über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrockneten Krystalle ergab:

[Berechnet für $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$]

Berechnet:		Gefunden:	
Co	17,05 %	17,47 %	
Na	6,64	6,98	
S	18,49	—	
N	16,18	16,06	
H_2O	5,29 wenn 1 Mol. Wasser entweicht.	8,00	Verlust bei 80°.

Die Verbindung gibt mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine braungelbe Lösung, die sich beim Erhitzen zersetzt. Mit rauchender Salzsäure entsteht eine bräunlichgelbe Lösung, die beim Erhitzen blau wird und blaue Krystalle abscheidet; bei gewöhnlicher Temperatur gibt rauchende Salzsäure nach 24 Stunden eine blaue Lösung und ein grünes Krystallpulver. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine erst lilarot, dann violett gefärbte Lösung.

Diese Reaktionen sind denen der Verbindung

$$Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$$

ganz ähnlich, wie auch zwischen den Reaktionen der Verbindungen $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$ und $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 2H_2O$ sich grosse Uebereinstimmung zeigte. Auch hier scheint ein Wassermolekül fester gebunden zu sein und somit ein Aquotetrammin, analog dem Aquotetramminkobaltiammonsulfit, vorzuliegen.

Wenn so neben dem wasserfreien Tetrammin

$$Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3NH_4$$

ein wasserhaltiges Aquotetrammin

$$\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3NH_4 + 2H_2O$$

und neben dem Tetrammin $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$ ein Aquotetrammin $\left(Co(NH_3)_4OH_2\right)SO_3 . SO_3Na + 1H_2O$ existiert, lässt sich diese Erscheinung wohl am einfachsten auf die eigentümliche Struktur der schwefligen Säure zurückführen. Diese, $H-SO_2-OH$, enthält ein Wasserstoff direkt am Schwefel, das andere mittelst Sauerstoff gebunden. Je nachdem das Kobalt am Schwefel oder am Sauerstoff sitzt, wird es fester oder lockerer gebunden sein und damit eine Einlagerung von Wasser unmöglich gemacht oder erleichtert.

Die Verbindungen

$$Co(NH_3)_4SO_3 \,.\, SO_3NH_4\,,$$

$$\left(Co(NH_3)_5OH_2\right)_2(SO_3)_3 + 1\,H_2O \text{ und}$$

$$\left(Co_2(NH_3)_9OH_2\right)(SO_3)_3 + 2\,H_2O$$

lieferten eine Reihe von Derivaten, in denen auf ein Kobaltatom eine Sulfitgruppe und ein einwertiger Säurerest trifft. Die Rolle des letzteren können übernehmen: $-SO_3Na$, $-CNS$, $-OH$, $-CN$, $-NO_2$, während die eine Sulfitgruppe nur durch rauchende Salzsäure gegen zwei Chloratome ersetzt wird.

Die Fähigkeit unserer Verbindungen, nur eine einwertige Säuregruppe leicht auszuwechseln, die zweiwertige Sulfitgruppe aber fest zu halten, führt auf den Gedanken, dass unter den drei Valenzen der Komplexe $Co(NH_3)_4$, $Co(NH_3)_4OH_2$, $Co(NH_3)_5OH_2$, eine Valenz von den beiden andern gleichartigen verschieden ist.

Da nun in den drei Komplexen die Zahl der Moleküle von vier bis sechs wechselt, der erwähnte Unterschied aber erhalten bleibt, so ist anzunehmen, dass die Ursache der Verschiedenheit der einen Valenz von den beiden andern in dem Kobaltatom sitzt. Dieses ist für gewöhnlich zweiwertig und es ist keine Thatsache bekannt, die auf eine Verschiedenheit der beiden Affinitätskräfte hinweise. Geht aber das Kobalt in die höhere Oxydationsstufe über, so ist es an sich wahrscheinlich, dass die dabei entwickelte dritte Valenz von den beiden schon im Kobaltatom vorhandenen verschieden sei.

Zu einem ähnlichen Schluss ist schon Jörgensen gelangt und neuerdings hat Hofmann[1]) über das Eisen die gleiche Vermutung geäussert.

1) Ztschrf. f. anorg. Ch. XIV, 292.

Anhang.

Untersuchung einer aus Kobaltocyankalium mit Natriumnitrit und Essigsäure entstehenden Verbindung.

In einer „vorläufigen Mitteilung über eine neue Kobaltverbindung“ berichtet C. D. Braun,[1]) dass er bei Zusatz von Kaliumnitrit zu einer frisch bereiteten Lösung von Kobaltoxydulsalz in Cyankalilösung — bei alkalischer Reaktion nach Zugabe von Essigsäure — das Auftreten einer intensiv orangeroten Färbung beobachtete, die nach seiner Vermutung von der Bildung einer „Nitroprussidcyankobaltverbindung“ herrührte. Ueber die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses die Rotfärbung verursachenden Körpers findet sich weiter nichts veröffentlicht.

Zu seiner Darstellung verfuhr ich nach der von Herrn Professor Hofmann gegebenen Vorschrift: Die an der Bildung beteiligten Reagentien wurden angewandt im Verhältnis von 1 Molekül Kobaltsalz zu 5 Molekülen Cyankalium zu $1^1{}_2$ Molekülen Kalium- oder Natriumnitrit zu 5 Molekülen Eisessig. Als geeignetes Kobaltsalz erschien das Acetat wegen der Löslichkeit des entstehenden Alkaliacetats in Alkohol. Vom Kobaltsalz wurden durchschnittlich 40—50 g in möglichst wenig Wasser gelöst und starker Eiskühlung ausgesetzt. Nachdem die Luft aus dem Gefäss durch Einleiten eines Kohlensäurestromes vollständig vertrieben war, wurde die konzentrierte gekühlte Lösung der berechneten Menge Cyankali zugegeben, dann zum entstandenen Kobaltocyankalium die Lösung des Natriumnitrits und der Eisessig gefügt. Wenn die Entwicklung von Stickoxyden und etwas Cyanwasserstoff vorüber war, wurde durch Zugabe einer dem dritten Teil der Flüssigkeit gleichen Menge Sprit und Abfiltrieren gereinigt,

1) J. f. pr. Ch. 1846, 91, 107.

das prächtig rot gefärbte Filtrat mit der gleichen Menge Sprit versetzt und 24 Stunden, vor Licht und Wärme geschützt, aufbewahrt.

Es hatte sich dann eine bedeutende Menge einer roten amorphen Substanz zu Boden gesetzt, während die überstehende Flüssigkeit noch eine intensiv rote Färbung zeigte. Nach dem Absaugen, Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen auf Thon über Schwefelsäure im Vakuum stellt die Substanz ein homogenes, amorphes rotgefärbtes Pulver dar.

In Wasser löst sich dasselbe mit grösster Leichtigkeit zu einer prächtig rosafarbenen Flüssigkeit, die auch noch bei starker Verdünnung sehr intensiv wirkt; charakteristisch ist der orangefarbene Ablauf. Die Verbindung ist ziemlich unbeständig; schon in fester Form zersetzt sie sich allmählich, namentlich wenn sie noch etwas Feuchtigkeit enthält; die zersetzte Substanz ist verblasst und bildet mit Wasser keine klare Lösung mehr. In Lösung ist die Substanz noch unbeständiger; sie kann deshalb durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol nicht gereinigt werden.

Die Analyse der durchschnittlich einen Tag lang im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Co	17,80 %	17,69 %	17,71 %	17,47 %
K	33,13	32,92	32,80	32,45
N	25,09	24,16	24,07	24,02
C	19,03	18,60	17,55	
H	0,24	0,38	0,40	

Das Verhältnis der beteiligten Elemente ist, auf Kobalt gleich 1 bezogen: 1 Co : 2,8 K : 5,7 bis 5,9 N : 4,8 bis 5,2 C.

Die Resultate zeigen zunächst, dass auf ein Atom Kohlenstoff mehr als ein Atom Stickstoff kommt, woraus, wie schon aus der Entstehungsweise des Körpers, auf anders gebundenen Stickstoff neben dem Cyanstickstoff geschlossen werden durfte.

Die daraufhin gemachten Reaktionen bestätigten alle in gleicher Weise das Vorhandensein einer Nitroso- oder Nitritgruppe.

Gibt man zu einer trockenen Probe der Substanz etwas Phenol und konzentrierte Schwefelsäure, so tritt Grünfärbung ein, die beim Erwärmen in ein intensives Blau übergeht. Beim Eingiessen des Produktes in Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge nimmt die Flüssigkeit eine kornblumenblaue Färbung an. Der Körper zeigt also die Liebermann'sche Reaktion.

Ebenso entsteht mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure intensive Violettfärbung, die beim Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge in Rot mit braunroter Fluorescenz übergeht.

Versetzt man die Substanz mit Essigsäure oder Salzsäure und etwas Sulfanilsäure, dann mit Sodalösung und Bayer'scher Säure, so entsteht ein gelbroter Azofarbstoff.

Wenig Permanganat wird von der wässerigen, schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Substanz nach einiger Zeit entfärbt.

Zum quantitativen Nachweis dieses mit Sauerstoff verbundenen Stickstoffs wurden verschiedene Versuche angestellt. Um den Stickstoff womöglich als solchen zu bestimmen, wurden abgewogene Substanzmengen mit konzentrierter Chlorammonlösung erwärmt und die entweichenden Gase im Azotometer aufgefangen. Doch war keine nennenswerte Gasentwicklung zu beobachten, so dass die gewünschte Ammoniumnitritbildung und Zersetzung nicht einzutreten scheint.

Ein zweiter Versuch, der dahin gerichtet war, die gesuchte Nitrosogruppe durch Reduktion quantitativ in Ammoniak überzuführen brachte gleichfalls keine günstigen Resultate.

Die Reduktion wurde zunächst mit kupferbedeckten Zinkgrannalien und Natronlauge versucht. Da aber bei längerem Erwärmen auch Zink überdestillierte, und den Wert der vorgelegten Normalschwefelsäure verringerte, wurde die Reduktion mit Aluminiumgries und Natronlauge vorgenommen. In der That konnten auf diese Weise beträchtliche Mengen Ammoniak (bis 9,3 %) nachgewiesen werden, aber die Resultate verschiedener Analysen zeigten verschiedene Werte, was offenbar dadurch verursacht wurde, dass durch Einwirkung dieses energischen Reduktionsmittels auch die Cyangruppen angegriffen wurden.

(Für letztere Annahme wurde der Beweis durch Abdestillieren von reinem Kobalticyankalium mit Aluminiumgries und Natronlauge erbracht; es gingen bei Anwendung von 0,9196 g Substanz 6,65 % Ammoniak über.)

Schliesslich wurde noch versucht, den Nitrosostickstoff auf indirekte Methode zu ermitteln. Davon ausgehend, dass bei Zersetzung der Substanz ohne gleichzeitige Zerstörung oder Beseitigung der Cyangruppen, sich aus einem Kobaltatom mit sechs Cyangruppen ein Molekül Kobalticyankalium bilden und das überschüssige Kobalt sich als Hydroxyd abscheiden wird, wurden abgewogene Substanzmengen mit überschüssiger Kalilauge erwärmt. Die anfangs klare Lösung,

deren rote Farbe bald in Grün übergeht, beginnt nach etwa einhalbstündigem Erwärmen schwarzes Kobaltoxydhydrat abzuscheiden. Nach mehrstündigem Erwärmen ist die Lösung fast farblos. Als eine weitere Abscheidung nicht mehr beobachtet werden konnte, wurde vom Kobalthydroxyd abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Im Rückstand wurde das Kobalt nach dem Auflösen in Salzsäure und Fällen in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, im Filtrat nach dem Neutralisieren und Fällen mit salpersaurem Quecksilberoxydul, als Kobaltoxydoxydul bestimmt.

Die Analyse ergab:

Gefunden:		I.	II.
Im Kobalticyanquecksilber .	Co	17,00 %	16,91 %
Im Kobaltoxydhydrat . . .	Co	0,91	1,11
	Gesamtkobalt	17,91 %	18,02 %

Demnach wäre nur etwa der siebzehnte Teil des Kobalts in der Verbindung nicht an Cyangruppen gebunden, was bei den äusserst intensiven Reaktionen, durch die sich hier Nitroso- oder Nitritgruppen nachweisen liessen und bei der komplizierten Konstitution, die in diesem Falle der Verbindung zukäme, unwahrscheinlich ist.

Es scheint vielmehr beim Kochen der Substanz mit Kalilauge das Kobalt nicht allein als Kobalticyankalium in Lösung zu gehen, sondern ein Theil auch in der Form eines Kaliumkobaltokobalticyanids.

Am besten stimmen die Resultate mit der Zusammensetzung

$$Co\begin{matrix}(CN)_2\\NO\end{matrix}.3KCN$$

überein.

Berechnet:		Gefunden (conf. p. 31):
Co	17,85 %	17,80 %
K	34,85	33,13
N	25,00	25,09
C	17,85	17,55

(Beim Erwärmen mit Kalilauge hätten dann 14,87 % Kobalt zur Bildung von Kobalticyankalium verwendet und 2,98 % Kobalt als Kobaltoxydhydrat abgeschieden werden müssen, gegen 16,91 %, beziehungsweise 1,11 % gefundenes Kobalt.)

Die aufgestellte Formel ist auch die wahrscheinlichste, da sie der Entstehung der Verbindung aus den angewandten Reagentien entspricht. Das durch die Essigsäure aus dem Alkalinitrit frei-

gemachte Stickoxyd trifft mit dem Kobaltocyankalium zusammen, in welchem das Kobalt das grösste Bestreben zeigt, in die dreiwertige Form überzugehen. Da zur Befriedigung seiner Valenz Sauerstoff oder andere Gruppen nicht zugegen sind, wird die Nitrosogruppe aufgenommen, ähnlich wie man sich die Aufnahme dieser Gruppe bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Ferrosulfat vorstellen kann.

Jedenfalls ist die Verbindung kein Analogon des Nitroprussidnatriums, dessen Bildung bei der grossen Uebereinstimmung der Eisen- und Kobaltdoppelcyanide hätte erwartet werden können. Ein solches hat vielleicht in jüngster Zeit E. Fleurent[1]) entdeckt, der bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf Kobalticyankalium neben einem schon von Jackson und Comey[2]) auf diese Weise erhaltenem Körper eine orangerot fluorescierende Lösung und aus dieser mit Kupfersulfat ein hellgrünes Krystallpulver erhielt, das sich nach seiner Untersuchung als Nitroprussidverbindung erwies.

Da nach Werners Auffassung dem Kobalticyankalium, nach seiner Nomenklatur[3]) hexacyanokobaltisaures Kali, die Konstitutionsformel $\left(Co(CN)_6\right)K_3$ zukommt, hätte, dem entsprechend, unsere Verbindung die Konstituton:

$$\left(Co\begin{matrix}(CN)_5\\NO\end{matrix}\right)K_3$$

Zur sichereren Ermittlung ihrer Zusammensetzung wurde noch versucht, die Nitrosogruppe durch ein anderes Radikal zu ersetzen, wie dies bei ähnlichen Verbindungen, zum Beispiel dem Nitroprussidnatrium, gelungen ist.

Die mit Ammoniakwasser, saurem und neutralem Natriumsulfit und Natriumacetat angestellten Versuche brachten keine nennenswerten Resultate. In der Hauptsache entstand hiebei immer Kobalticyankalium.

Mit fast allen Metallsalzen gab die Lösung der Substanz amorphe verschiedenfarbige Niederschläge, die indessen nicht durch einfachen Ausstand des Kaliums gegen die Schwermetalle sich bildeten. So entsteht mit Kupfersulfat ein hellblauer Niederschlag, der namentlich schön bei vorherigem Ansäuern mit Essigsäure ausfällt. (Mit Kobalticyankalium bildet sich bei gleichen Bedingungen ein grüner Niederschlag.)

---

1) Ch. Centr. 1897. 999.
2) B. d. D. Ch. Ges. 1896. 1020.
3) Ztschr. f. anorg. Ch. XIV. 23.

Dieser Kupferniederschlag wurde näher untersucht. Zur quantitativen Analyse wurde eine grössere Menge der roten Substanz in neutraler wässriger Lösung in der Kälte mit überschüssigem Kupfersulfat versetzt. Der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit, die weder Kobalt noch Cyan enthielt, filtriert, mit Wasser, dann Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure auf Thon getrocknet.

Der Körper stellt dann ein hellblaues amorphes Pulver dar, das sich im Gegensatz zur Muttersubstanz durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Nach dem Trocknen auf Gewichtskonstanz ergab die Analyse die Zusammensetzung: $Co_2Cu_3(CN)_{12}(H_2O)_{12}$.

	Berechnet:		Gefunden:	
Co	14,13 %		14,16 %	14,20 %
Cu	22,63		22,81	22,89
N	20,12	19,14 %	19,66	19,16
C	17,24		17,43	17,19
H	2,87	2,90	2,70	2,52

Die Verbindung ist in Wasser vollständig unlöslich. Ebenso ist sie unlöslich in Säuren. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie erst durch mehrmaliges Abdampfen in Kupfer- und Kobaltsulfat umgewandelt. Nur in Ammoniakwasser löst sie sich leicht und vollständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit schöner blauer Farbe auf; aus der Lösung wird sie beim Neutralisieren mit Essigsäure wieder unverändert abgeschieden. Mit gelbem Schwefelammon wird die Verbindung sofort unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzt.

Wahrscheinlich besteht die Substanz aus einer Doppelverbindung von Kupfercyanid mit dem Kobaltisalz der Kobalticyanwasserstoffsäure:

$$Co(CN)_6Co \,.\, 3\,Cu(CN)_2 \,.\, 12\,H_2O.$$

Anhaltspunkte hiefür konnten allerdings aus den Reaktionen der Verbindung noch nicht entnommen werden.

Die zunächst gleichfalls in Betracht kommende Konstitutionsformel $\big(Co(CN)_6\big)_2Cu_3$, Kobalticyankupfer ist wohl ausgeschlossen, da Dammer diese Verbindung als braungefärbten Körper mit sieben Krystallwasser beschreibt.

Curriculum vitae.

Verfasser, Sigmund Reinsch, ist geboren am 18. Februar 1874 zu Streitberg, besuchte 5 Jahre die Lateinschule, 4 Jahre das Gymnasium Erlangen, um dort 1893 das Gymnasialabsolutorium abzulegen, studierte dann 4 Jahre an der Universität München Chemie und allgemeine Naturwissenschaften, legte im Oktober 1896 das Lehramtsexamen aus Naturwissenschaften, im Oktober 1897 das Lehramtsexamen aus Chemie ab, und ist seit Januar 1898 Aushilfsassistent an der Kgl. Industrieschule München, chemisch-technische Abteilung.